

Monday, October 14, 1999

dialog

? t 1/5/all

1/5/1  
 DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
 (c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010664202  
 WPI Acc No: 96-161156/199617  
 XRAM Acc No: C96-050984

High-viscosity polypropylene (PP) graft copolymer prodn. - by reacting PP with radically polymerisable monomer in an extruder in presence of peroxide and polyfunctional monomer, e.g. allyl acrylate

Patent Assignee: LEUNA-WERKE GMBH (VELW); BOREALIS AG (BORE-N);

PCD-POLYMER GMBH (PCDP-N)

Inventor: BUEHLER K; GEBAUER M

Number of Countries: 012 Number of Patents: 002

Patent No. Kind Date Applcat No Kind Date Main IPC Week  
 DE 19500426 Cl 19960321 DE 1000426 A 19950110 C08F-255/02 199617 B  
 EP 725090 A2 19960807 EP 96100034 A 19960103 C08F-255/02 199636

Priority Applications (No Type Date): DE 1000426 A 19950110

Cited Patents: No-SR.Pub

Patent Details:

Patent	Kind	Lat Pg	Filing Notes	Application	Patent
DE 19500426	Cl	3			
EP 725090	A2	4			

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

Abstract (Basic): DE 19500426 C

The prodn. of high-viscosity polypropylene graft copolymers(I) comprises reacting (a) polypropylene (PP) with a melt index (MFI 230/21.19) of 0.1-5 g/10 mins. in an extruder with (b) 1-25 wt.-% radically polymerisable monomer (w.r.t. PP), i.e. maleic, fumaric or itaconic anhydride, (meth)acrylic acid or esters thereof, acrylonitrile, glycidyl (meth)acrylate, styrene, alpha-methylstyrene, vinyl acetate or butylate, vinylpyridine, vinylalkoxysilane, isopropenyl-2-isopropoxane and/or vinylpyrrolidone, in the presence of (c) 0.05-1 wt.-% conventional peroxide, and also (d) 0.1-3 wt.-% polyfunctional monomer(s), i.e. diallyl adipate or maleate, pentaerythritol or trimethylolpropane triacrylate, triallyl isocyanurate, allyl acrylate, di- or tri-vinyl-benzene, glycidyl or phthalic or pyromellitic anhydride.

USE - Used as alloying components, moulding materials and coating materials.

ADVANTAGE - Enables the prodn. of high-viscosity PP graft copolymers (I) by reaction in the melt in an extruder, without the disadvantages of prior-art processes (high cost of solvent removal in soln. grafting; very wide range of degree of grafting in solid-phase powder grafting).

Dwg. 0/0

Title Terms: HIGH; VISCOSITY; POLYPROPYLENE; GRAFT; COPOLYMER; PRODUCE; REACT; RADICAL; POLYMERISE; MONOMER; EXTRUDE; PRESENCE; PEROXIDE; POLY; FUNCTION; MONOMER; ALLYL; ACRYLATE

Derwent Class: A17; A82; G02

International Patent Class (Main): C08F-255/02

File Segment: CPI

?

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)



EP 0 725 090 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag

07.08.1996 Patentblatt 1996/32

(51) Int Cl<sup>6</sup> C08F 255/02

(21) Anmeldenummer: 96100034.6

(22) Anmeldetag: 03.01.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

• Gebauer, Manfred, Dr.  
D-06124 Halle (DE)

(30) Priorität: 10.01.1996 DE 19500426

(74) Vertreter: Schinke, Herbert, Dr. Dr.,  
Patentanwaltskanzlei  
LEUPATENT,  
Am Haupttor Bau 24  
06236 Leuna (DE)

(71) Anmelder: PCD-Polymerse Gesellschaft m.b.H.  
A-4021 Linz (AT)

(72) Erfinder:

• Böhler, Konrad, Dr.  
D-06618 Pößelst (DE)

### (54) Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polypropylen-Pfropfcopolymeren

(57) 1. Verfahren zur Herstellung von hochviskosen  
Polypropylenpfropfcopolymeren.

2.1. Für die Schmelzepfropfung von Polypropylen  
im Extruder waren Maßnahmen aufzufinden, die  
den Nachteil des Kettenabbaus und damit der Her-  
absetzung der Schmelzviskosität der Pfropfcopoly-  
meren vermeiden.

2.2. Bei der Herstellung von hochviskosen Polypro-  
pylen-Pfropfcopolymeren durch Umsetzung von  
Polypropylen mit radikalisch polymerisierbaren Mo-

nomenen in Anteilen von 1 bis 25 Masse% bezogen  
auf Polypropylen, im Extruder in Gegenwart von  
0,05 bis 1 Masse% Peroxiden werden der Reak-  
tionsmischung erfindungsgemäß als weitere Kom-  
ponenten 0,1 bis 3 Masse% polyfunktionelle Mono-  
mere und/oder 1 bis 45 Masse% Polymere mit funk-  
tionellen Gruppen zugesetzt.

2.3. Hochviskose Polypropylen-Pfropfcopolymeren  
für Legierungskomponenten, Formmassen und Be-  
schichtungsmassen.

EP 0 725 090 A2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polypropylen-Propfcpolymeren, die als Legierungskomponenten, Formmassen und Beschichtungsmassen eingesetzt werden können.

Die Propfung Säure- bzw. Säureanhydrid-Gruppen enthaltender Monomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäureanhydrid auf Polypropylen bzw. Propylen-Copolymere im Extruder in Gegenwart von Peroxiden ist bekannt.

(EP 0 370 735, JP 05 170 988, JP 05 170 987, DE 4 022 569, EP 465 983, EP 443 346; Lamba, M. Makromol. Chem., Macromol. Symp. 75 (1993), 137 - 157; Khunova, V. Polym.-Plast. Technol. Eng. 32 (4), 289 - 298 (1993); Fritz, H., Polymerwerkstoffe 1994, 23-32).

Bekannt ist ebenfalls die Propfung von Polypropylen mit Acrylsäureestern wie Glycidylmethacrylat und Tert.-butylaminomethylmethacrylat (Baker, W. Polymer 34 (1993) 22, 4680 - 4687; Kotlar, H. Antec 1993, 1240 - 1248) sowie von 2-isopropenyl-2-oxazolen (Baker, W. Polymer 35 (1994) 5, 988 - 994) in der Schmelze.

Das Problem der Schmelzepropfung von Polypropylen in Gegenwart von Peroxiden besteht darin, daß simultan zur Propfung ein Kettenabbau des Polypropylens erfolgt. (Kazmierczak, R. Antec, '93, 2539 - 2543; Khunova, V. Polym.-Plast. Technol. Eng. 32 (4), 289 - 298 (1993); Fritz, H. Polymerwerkstoffe, Merseburg 1994, 23 - 32). Dieser mit einer Herabsetzung der Schmelzviskosität verbundene Kettenabbau ist für den Einsatz der Produkte als Legierungskomponenten, Formmassen und Beschichtungsmassen von Nachteil, da Festigkeit und Modul ebenfalls absinken.

Bekannt ist, den Nachteil des Kettenabbaus bei der Schmelzepropfung von Polypropylen durch Fest-Phasen-Propfung (Khunova, V. Polym.-Plast. Technol. Eng. 32 (4), 289 - 298 (1993) oder durch Propfung in Lösung (Devi, S. J. Appl. Polym. Sci 53 (1994), 239 - 245) zu umgehen.

Problematisch bei diesen Verfahren ist jedoch der hohe technologische Aufwand der Lösungsmittelabtrennung bei Propfung in Lösung sowie die sehr breite Propfgradverteilung bei Festphasen-Pulver-Propfung von Polypropylen.

Der Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, bei der Schmelzepropfung von Polypropylen im Extruder durch geeignete Maßnahmen hochviskose Propfcpolymeren zu erzielen, die für einen Einsatz als Legierungskomponenten, Formmassen und Beschichtungsmassen geeignet sind.

Das Problem wurde dadurch gelöst, daß bei der Herstellung von hochviskosen Polypropylen-Propfcpolymeren durch Umsetzung radikalisch polymerisierbarer Monomere mit Polypropylen in Gegenwart von Per-

oxiden im Extruder der Reaktionsmischung erfindungsgemäß als weitere Komponenten polyfunktionelle Monomere und/oder Polymere mit funktionellen Gruppen zugesetzt werden. Die bei dem Verfahren als radikalisch polymerisierbare Monomere eingesetzten ungesättigten Verbindungen sind insbesondere Säureanhydride, wie Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid oder Itakonsäureanhydrid, ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure und Methacrylsäure, Acrylsäure- und Methacrylsäureester, Acrylnitril, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Styren,  $\alpha$ -Methylstyrren, Vinylacetat, Vinylbutyrat, Methylvinylketon, Vinylcarbazol, Vinylpyridin, Vinylalkoxysilane, Isopropenyl-2-isoxalin, Vinylpyrrolidon oder Mischungen dieser Monomeren. Sie werden bei der Herstellung der erfindungsgemäß hochviskosen Polypropylen-Propfcpolymeren in Anteilen von 1 bis 25 Masse%, bezogen auf Polypropylen, eingesetzt. Die bei der Schmelzepropfung angewandten Polypropylene können sowohl Homo- als auch Copolymeren mit Schmelzindizes im Bereich von 0,1 bis 5 g/10 min bei 230 °C/1,19 N sein.

Die bei der Schmelzreaktion eingesetzten Peroxide sind vorzugsweise Di-tert.-butylperoxid, Tert.-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexane-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-amylperoxy)hexan oder 1,3 bis 1,3 bis (tert.-butylperoxy-isopropyl)benzol. Bei der Propfung kommen diese Peroxide in Anteilen von 0,05 bis 1 Masse% zum Einsatz.

Die bei dem Verfahren zur Herstellung hochviskoser Polypropylene-Propfcpolymeren als weitere Komponenten erfindungsgemäß zugesetzten polyfunktionellen Monomeren sind vorzugsweise Adipinsäurediallylester, Maleinsäurediallylester, Pentaerythritoltriacrylat, Triallyliscyanurat, Trimethylolpropantriacrylat, Allylacrylat, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Hexamethylene-tetramin, p-Tolylendiamin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Phthalisäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid und Bisphenol-A-diglycidether. Diese polyfunktionellen Monomere werden in Anteilen von 0,1 bis 3 Masse% zugesetzt.

Die als weitere Komponenten erfindungsgemäß zugesetzten Polymere mit funktionellen Gruppen sind vorzugsweise Polyolefine, Olefin-Copolymere und Polyolefinwachs mit Säure-, Säureanhydrid-, Isocyanat-, Epoxid-, Oxazolin-, Amino- oder Hydroxygruppen, weiterhin ebenfalls Polyamide, Polyamine, Polyether oder Polyurethane. Der Anteil der eingesetzten Polymeren mit funktionellen Gruppen liegt im Bereich von 1 bis 45 Masse%, bezogen auf das eingesetzte Polypropylen.

## Ausführungsbeispiele

### 55 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einem Doppelschneckenextruder Werner und Pfleiderer ZSK 53, L/D = 42, mit Vakuumertgasung und

Unterwassergranulierung. Temperaturprofil 170/205/185/170/210/170/150 °C, wird ein Polypropylen-Homopolymer (Schmelzindex 0,5 g/10 min bei 230 °C/21,19 N) mit 25 kg/h dosiert. In die Schmelze werden in Zone 3 eine 50%ige Lösung von Glycidylmethacrylat in Aceton mit 5,2 Vh und eine 25%ige Lösung von Di-tert-Butylperoxid mit 0,26 Vh eingespritzt. Das ausgetragene modifizierte Granulat besitzt einen Gehalt an gepropittem Glycidylmethacrylat von 7,6 Masse% und einen Schmelzindex von 82 g/10 min bei 230 °C/21,19 N.

### Beispiel 2

In einem Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1 wird ein Polypropylen-Homopolymer (Schmelzindex 0,5 g/10 min bei 230 °C/21,19 N) mit 25 kg/h dosiert. In die Schmelze wird eine 50%ige Lösung eines Gemisches aus Glycidylmethacrylat und Pentaerythritoltriacrylat im Verhältnis 9:1 mit 5,2 Vh und eine 25%ige Lösung von Di-tert-Butylperoxid mit 0,26 Vh eingespritzt. Das ausgetragene modifizierte Granulat besitzt einen Gehalt an gepropittem Glycidylmethacrylat von 7,6 Masse% und einen Schmelzindex von 82 g/10 min bei 230 °C/21,19 N.

### Beispiel 3

In einem Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1 wird ein Propylen-Ethylen-Copolymer (Schmelzindex 1,2 g/10 min bei 230 °C/21,19 N) mit 18 kg/h dosiert. In die Schmelze wird in Zone 3 eine Mischung aus gleichen Massanteilen von Aceton, Styren und Maleinsäureanhydrid mit 4,9 Vh und eine 25%ige Lösung von 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert butylperoxy)hexan mit 0,62 Vh eingespritzt. In Zone 6 wurde eine 30%ige Lösung von p-Tolylendiamin in Aceton mit 0,18 Vh dosiert. Das ausgetragene modifizierte Granulat besitzt einen Gehalt an aufgepropittem Maleinsäureanhydrid von 4,8 Masse% und einen Schmelzindex von 2,9 g/10 min bei 230 °C/21,19 N.

### Beispiel 4

In einem Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1, Temperaturprofil 180/210/190/210/240/240/200 °C, wird ein Polypropylen-Homopolymer (Schmelzindex 1,5 g/10 min bei 230 °C/21,19 N) mit 22,5 kg/h dosiert. In die Schmelze wird in Zone 3 tert. Butylacrylat mit 0,5 Vh und eine 10%ige Lösung von 1,3 bis(tert. butylperoxyisopropyl)benzol mit 0,72 Vh eingespritzt. Über einen Seitenstrangextruder wird in Zone 6 mit 1,4 kg/h Polyamid 6,36 (Schmelzindex 12,9 g/10 min bei 190 °C/21,19 N) dosiert. Das ausgetragene modifizierte Granulat besitzt einen Schmelzindex von 4,2 g/10 min bei 230 °C/21,19 N.

### Beispiel 5

In einem Doppelschneckenextruder nach Beispiel 1,

Temperaturprofil 180/210/190/220/250/290/230 °C, wird ein Polypropylen-Homopolymer (Schmelzindex 0,5 g/10 min bei 230 °C/21,19 N) mit 32 kg/h dosiert. In die Schmelze (Zone 3) wird eine 40%ige Lösung von Itakonsäureanhydrid mit 0,18 Vh und eine 10%ige Lösung von 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert butylperoxyisopropyl)benzol mit 0,32 Vh eingespritzt. Über einen Seitenstrangextruder wird in die Zone 6 mit 11,2 kg/h Poly-2,6-dimethylphenylenoxid (Schmelztemperatur 262 °C) dosiert. Das ausgetragene modifizierte Granulat besitzt einen Schmelzindex von 1,5 g/10 min bei 230 °C/21,19 N.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochviskosen Polypropylen-Propiopolymeren durch Umsetzung von Polypropylen mit radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Anteilen von 1 bis 25%, bezogen auf Polypropylen, im Extruder in Gegenwart von 0,05 bis 1 Masse% Peroxiden, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsmixschung als weitere Komponenten 0,1 bis 3 Masse% polyfunktionelle Monomere und/oder 1 bis 45 Masse% Polymere mit funktionellen Gruppen zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als radikalisch polymerisierbare Monomere Säureanhydride, insbesondere Maleinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid oder Itakonsäureanhydrid, ungesättigte Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, Acryl- und Methacrylsäureester, Acrylnitril, Glycidylacrylat, Glycidymethacrylat, Styren,  $\alpha$ -Methylstyren, Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylpyridin, Vinylalkoxysilane, Isopropenyl-2-isoxazolin, Vinylpyrrolidon oder Mischungen dieser Monomeren eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polypropylen sowohl Homo- als auch Copolymeren mit Schmelzindizes im Bereich von 0,1 bis 5 g/10 min bei 230 °C/21,19 N eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxide Di-tert. butylperoxid, Tert. butylperbenzoat, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert. butylperoxyisopropyl)benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert. butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert. amylperoxy)hexan oder 1,3 bis (tert. butylperoxy-isopropyl)benzol eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polyfunktionelle Monomere Adipinsäuredialkylester, Pentaerythritoltriacrylat, Maleinsäuredialkylester, Triallylisocyanurat, Trimethylolpropantriacrylat, Allylacrylat, Divinylbenzol, Trivinylbenzol eingesetzt werden.

nylbenzol, p-Toloylendiamin, Hexamethylentetra-  
min, Ethylenglycol, Propylenglycol, Phthalsurean-  
hydrid oder Pyromellithsäureanhydrid eingesetzt  
werden.

5

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Polymere mit funktionellen Grup-  
pen Polyolefine, Olefin-Copolymere und Polyolefin-  
wachse mit Säure-, Säureanhydrid-, Isocyanat-,  
Epoxid-, Oxazolin-, Amino- oder Hydroxygruppen 10  
sowie Polyamide, Polyamine, Polyester, Polyether  
oder Polyurethane zugesetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 316 792  
A2

② EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

④ Anmeldenummer: 85118802.3

④ Int. Cl. A61L 15/00, C08F 283/06,  
C08L 51/08

④ Anmeldetag: 11.11.88

Patentanspruch für folgenden Vertragsstaat: ES.

④ Priorität: 13.11.87 DE 3738602

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.05.89 Patentblatt 89/21

④ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

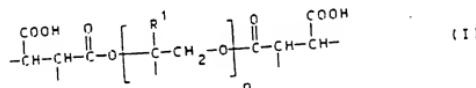
④ Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft  
Hanauer Landstrasse 526  
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

④ Erfinder: Engelhardt, Friedrich, Dr.  
Hünfelder Strasse 20  
D-6000 Frankfurt/Main 61(DE)  
Erfinder: Riegel, Ulrich  
Steinäckerstrasse 6  
D-6000 Frankfurt/Main 61(DE)

④ Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al  
Hanauer Landstrasse 526  
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

④ Hydrophile quellbare Ppropolymerisate, deren Herstellung und Verwendung.

④ Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Ppropolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



und 0,1 bis 2 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> und n die in Anspruch I angegebenen Bedeutungen haben und die als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Lösungen verwendet werden.

EP 0 316 792 A2

(C 738602)  
(MAY 1989)

EP 0316792  
MAY 1989

Page 18007 (2)

A14 D22 E07 (A96)

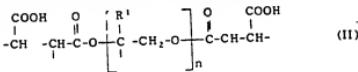
CASS 13.11.8

•EP .3:6-792

CASSELLA AG  
18.11.87 DE

13.11.87-DE-738002 124.03.07 A01  
Hydrophilic swellable graft polymer with crosslinked gel structure - obtainable from poly:alkylene:oxide cpd., unsatd. acid, etc., and is useful in diaper, tampon and sanitary towel

C69-067337 R(BE CH DE ES FR GB GR IT NL SE)



(4-A, 4-A3, 4-B1E, 4-F4, 4-F7, 9-A, 12-V3A, 12-W11D)  
(9-C2) F(4-C1, 4-E4)

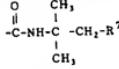


$$\Pi = 2-300;$$

$R'$  = H or Me:

$R^2$  = H, Me or Et

$R'$  = a carboxyl, sulphonyl or phosphonyl gp., or a group substituted with 1-4C alkanol, or amide gp. of the formula:



$R^7$  = a sulphonyl or phosphonyl gp.; and  
 $R^4$  = H, Me, Et or carboxyl.

EP-316792-A

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 303, McLean, VA 22101, USA  
Unauthorised copying of this abstract not permitted.